

論文内容の要旨

論文題目 : Molecular Structure and Internal Motion
of Hydrocarbon Radicals
by Fourier Transform Millimeter-wave Spectroscopy

(フーリエ変換ミリ波分光による
炭化水素ラジカルの分子構造と分子内運動)

氏名 : 金 銀淑

フリーラジカルは不対電子を持っている分子種、または不安定な短寿命分子種のことを言う。フリーラジカルは化学反応中間体として広く知られており、その分子構造、電子構造を明らかにすることは基本的な重要性をもっている。また大気化学においてはフリーラジカルの分光データに基づいて大気汚染物質の微量成分組成を調べることに応用されている。電波天文学においても、実験室での分光データにより星間空間での分子種を同定し、星間分子雲での化学、物理環境や化学反応過程を調べることができる。マイクロ波分光によるフリーラジカルの回転スペクトルの測定は詳細な分子構造の決定に有効であり、多くのフリーラジカルに対して研究が行われてきた。しかし、数原子程度からなる基本的分子であっても双極子モーメントが小さいため、あるいは化学反応性が高いため、そのスペクトルが知られていないものは多い。それらの回転スペクトルを検出することは分子科学のみならず大気化学、星間化学への応用において重要である。

マイクロ波分光は主に分子の回転準位間の遷移を測定する。マイクロ波分光は分解能が非常に高いため、超微細構造を精密に測定することが可能である。超微細構造とは分子中の核スピンのエネルギー分裂のことで、それを解析することで、分子構造や電子状態に関する様々な情報が得られる。特にマイクロ波分光でよく用いられているフーリエ変換ミリ波分光計は、双極子モーメントの小さな分子であってもその回転スペクトルを検出できる特徴がある。また、超音速ジェットを用いるためラジカルやイオンなどの化学反応性の高い分子の分光に適している。本研究室にあるフーリエ変換ミリ波分光計はこれまで 40 GHz 領域で おもに用いられ、その威力を発揮してきた。さらに、測定可能な周波数領域を拡張した結果、現在は 8-85 GHz 領域まで高感度、高分解能の測定

が可能であり、基本的な分子のスペクトルに対応できるようになっている。私は、これまでフーリエ変換ミリ波分光計を用い、いくつかの基本的な炭化水素ラジカルに着目し分光実験を行った。具体的な対象としては、エチルラジカル (C_2H_5)、ビニルラジカル (C_2D_3)、シクロプロピルラジカル (C_3H_5)、そして HCCS (DCCS) である。炭化水素ラジカルは有機化学反応において重要な役割を果たすため、様々な分野で興味を持たれてきた。しかし、基本的な炭化水素ラジカルであるエチル、ビニル、シクロプロピルは化学反応性が高く、双極子モーメントも小さいため、それらのスペクトルを測定するのは非常に困難であり、特にマイクロ波分光において測定できた例は殆どなかった。分子物理学や電波天文学において、これらの分子の回転遷移を測定することは大きな意義があり、また微細や超微細構造を調べる事で分子内運動や電子状態についての情報が得られると考えられる。そこで、本研究ではフーリエ変換ミリ波分光計を用い、エチル、ビニル、シクロプロピル、そして HCCS (DCCS) ラジカルの回転遷移を測定した。それらを以下に述べる。

エチルラジカル (C_2H_5) は基本的なアルキルラジカルであり、メチル基の内部回転運動やメチレン基の反転運動を伴うため、分子構造や分子内運動に興味を持たれている。本研究ではエチルラジカルの $1_{01} - 0_{00}$ 遷移を探索し、電子スピンや核スピンによって分裂した 30 本のスペクトル群を測定した。それらは複雑なパターンを示したが、ゼーマン効果をもとに帰属をつけることができた (図 1)。そして、予想された分子定数を用いたスペクトルパターンに基づき、最小二乗解析を行った結果、22 本の遷移が内部回転量子数 $m=0$ の状態 (A''_2) のスペクトルとして解析できた。回転定数や微細、超微細構造相互作用定数をはじめで決定した。さらに、微細、超微細構造の強度パターンについて遷移間の強度の混ざり効果を厳密に考慮したシミュレーションを行い、測定したパターンを説明するとともに、数本の帰属できないスペクトル線も拾い出すことができた。また、今回の研究結果から、メチル基の内部回転運動のポテンシャルのエネルギーバリアーの低いことが確認できた。

ビニルラジカルは化学反応の重要な中間体として知られており、CC- H_α 変角振動のトンネリング運動に大変興味もたれている。大振幅 CC- H_α 変角振動を持つビニルラジカルのトンネル効果に興味を持ち、その重水素化物 (C_2D_3) の回転遷移 ($1_{01} - 0_{00}$) に着目した。実験は C_2D_3Br を Ar の中に 0.5 % 混ぜ、パルス放電ノズルで放電することによって生成した。 C_2D_3 の $1_{01} - 0_{00}$ 遷移を探索した結果、44.4 GHz 領域で 33 本のスペクトルを検出した。得られたスペクトルは複雑な微細、超微細構造パターンを示す。そのスペクトルパターンを調べるため、ESR の研究結果や関連分子 (CH_2N 、 C_3D) の研究結果から超微細構造定数を推定し、それに基づいてスペクトルパターンを調べた。その結果、予想されたスペクトルパターンは実測のものとよく対応することがわかった。また、測定した微細、超微細構造を帰属した結果、基底状態 $v=0$ ($I_\beta=1$ 、 $I_\alpha=1$) のスペクトルのみならず、トンネル分裂した上の状態 $v=1$ ($I_\beta=2$ 、 0 、 $I_\alpha=1$) のスペクトルも測定されていることがわかった (図 2)。最小二乗解析の結果、回転定数および微細、超微細構造相互作用定数を決定した。今回決定さ

れた超微細構造相互作用定数に基づき、CC-D_α 変角振動によるトンネル分裂エネルギー幅の下限値を推定した。

シクロプロピルラジカル (C₃H₅) は α 位の水素原子 (H_α) が三員環面に対して反転運動していることが知られている。これまで、ESR スペクトルや *ab initio* 計算によってシクロプロピルラジカルの分子構造や分子内ポテンシャルが調べられてきたが、他の分光学研究は殆ど報告されていない。本研究ではシクロプロピルラジカルの分子構造や H_α 原子の分子内反転運動を詳しく調べるため、回転スペクトルの測定を行った。まず、1₁₁ - 0₀₀ 純回転遷移周波数を *ab initio* 計算結果や赤外領域での研究結果に基づいて予想し、実験を行った。その結果、37.5 GHz 領域で 7 本のスペクトルを検出した。引き続き、1₁₀ - 1₀₁ 遷移周波数領域を予想し、探査した結果、10570 MHz から 10630 MHz までの領域で 35 本の常磁性を持つスペクトルを検出できた。スペクトルが観測された周波数が、*ab initio* 計算から予想される周波数に近いこと、そして、電子スピンおよび 5 つの水素核の核スピンによって非常に複雑な微細、超微細構造パターンを示していることから、それらはシクロプロピルラジカルの回転遷移であると結論した。

最後に HCCS と DCCS の回転スペクトルの研究について述べる。硫黄を含む炭素鎖分子 HC_nS は ²Π_i の基底電子状態を持つフリーラジカルである。酸素を含む対応する炭素鎖分子 HC_nO は一般に非直線構造をとることが示されており、それらとの関係で HC_nS の分子構造や電子状態に興味を持たれる。そこで、私は HCCS および DCCS の低い回転量子数の遷移を詳しく調べた。6-48 GHz の範囲での測定の結果、²Π_{3/2} 及び ²Π_{1/2} の両方の状態について HCCS の場合 3 つの回転遷移で 20 本のスペクトルを、DCCS は 4 つの遷移で 34 本の回転スペクトルを得た。今回測定した周波数を用いて最小二乗法解析を行って初めて超微細構造相互作用定数 *a*、*b*、*c*、*d* を決定した。また *b* と *c* に基づいて計算したフェルミ項の値から、端の炭素でのスピン密度は 43 % であることがわかった。スピン密度を詳しく検討したところ軌道角運動量の quenching の程度は大きくないことがわかった。このことから HCCS では Renner-Teller 効果の影響は HCCO ほど顕著に現れていないことが確かめられた。

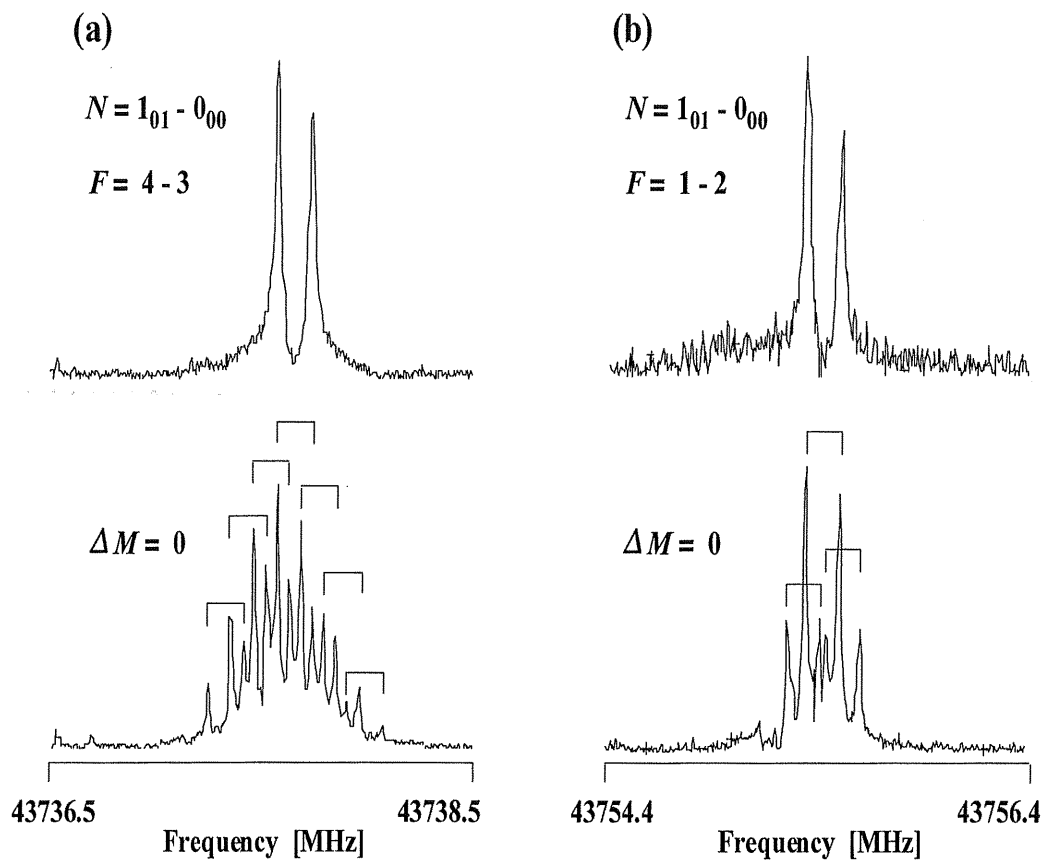


図 1 : ゼーマン効果に基づいて帰属をつけたエチルラジカルのスペクトルの例

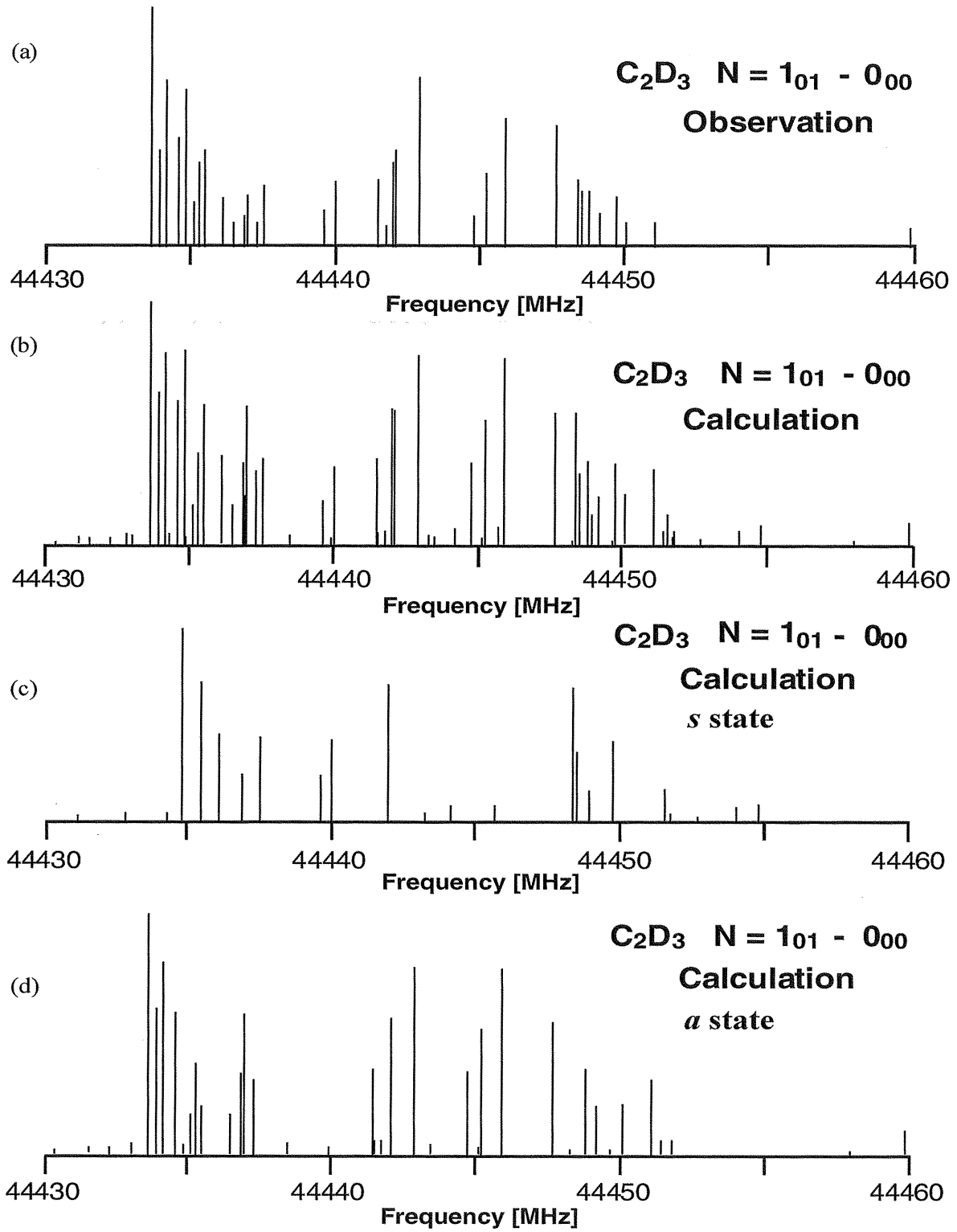


図 2 : ビニルラジカル (C_2D_3) の $1_{01} - 0_{00}$ 遷移のスペクトルパターン